

单壁碳纳米管中电子的有效质量^{*}

陆 地[†] 颜晓红 丁建文

(湘潭大学材料与光电物理学院,湘潭 411105)

(2003 年 2 月 13 日收到,2003 年 4 月 23 日收到修改稿)

解析研究了单壁碳纳米管中电子的有效质量,以及导带底的电子有效质量与其管径和螺旋度的关系.结果表明,单壁碳纳米管的几何结构对其电子有效质量有重要的影响.特别是锯齿形窄隙半导体管,发现其导带底的电子有效质量与管径的平方成反比.

关键词:单壁碳纳米管,电子有效质量

PACC:6146W,7118Y

1. 引 言

众所周知,晶体特别是半导体材料中电子的有效质量是描述晶体能级结构和性能的重要物理量.近年来,许多科学家对一些性能优异的物质的有效质量进行了计算和测量^[1-7],如半导体 Si 和 GaN, AlN, BN 等^[3-7].

作为一种典型的半导体材料,碳具有多种同素异形结构,如石墨、金刚石、碳 60 分子等,表现出十分丰富的性质.1991 年, Iijima^[8]发现了一种新型的碳结构——碳纳米管.单壁碳纳米管的结构可以看作由二维的石墨平面卷曲而成的管径约为几个纳米的细圆柱面,其卷曲方向用螺旋矢 $C_h = na_1 + ma_2$ 来表示,其中 a_1 和 a_2 是石墨晶格的基矢.通常人们用 C_h 对应的一对整数 (n, m) 来描述各种类型的单壁碳纳米管.近年来,单壁碳纳米管一直得到物理、化学、材料、能源等学科领域的广泛关注^[9-20].研究表明,单壁碳纳米管的能带结构与其几何结构相关,如半导体性管的带隙 E_g 与管径的倒数 $1/d$ 成正比^[9-11],而原来被认为是金属性的锯齿形管和螺旋形管,因卷曲诱导产生窄的带隙,且 E_g 与管径的平方成反比关系^[12].本文基于单壁碳纳米管的能带结构,讨论其有效质量特征,特别是导带底的电子有效质量与其管径和螺旋度的关系.

2. 理论方法

最近, Ding 等采用紧束缚模型,使用转移矩阵方法,解析地导出了单壁碳纳米管的能级结构关系^[20]

$$E = \pm \left\{ \sum_{i=1}^3 \gamma_i^2 + 2\gamma_1\gamma_2 \cos \left[\frac{2\pi(n+2m)\mu}{d_R N} - \frac{nkT}{N} \right] + 2\gamma_2\gamma_3 \cos \left[\frac{2\pi(n-m)\mu}{d_R N} + \frac{(n+m)kT}{N} \right] + 2\gamma_1\gamma_3 \cos \left[\frac{2\pi(2n+m)\mu}{d_R N} + \frac{mkT}{N} \right] \right\}^{1/2}, \quad (1)$$

其中 $\gamma_i (i=1, 2, 3)$ 是沿三个不同键方向上的重叠积分, μ 是能级序数, d_R 为 $(2m+n)$ 和 $(2n+m)$ 的最大公约数, $N = 2(n^2 + m^2 + nm)d_R$, 是一个平移单胞里六方晶格的数目, T 表示沿管轴方向平移矢量的模, 而 k 是沿管轴方向的一维波矢参量^[20].

晶体中电子的有效质量 m^* 与能带结构 $E(k)$ 的关系是

$$(m^*)^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_k^2 E(k),$$

它是一个张量,在一维情况下,退化为一个标量

$$(m^*)^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2}. \quad (2)$$

根据以上两式,可以方便地获得单壁碳纳米管电子

^{*} 国家 973 项目(批准号:1999-0645-4500),湖南省中青年科技基金(批准号:00JJY2002)和湖南省教育厅科研基金(批准号:02C572)资助的课题.

[†] E-mail addresses: land2137@sina.com

有效质量的表达式,计算出每个能带上电子的有效质量.一般来说,晶体中电子的跃迁及其宏观物理性质等主要取决于最高价带和最低导带的能级结构.当 $\mu = (2n + m + q) \gamma_3, k = m |K_2| / d_R + k'$ 时,由(1)式可获得单壁碳纳米管最低导带的一个子带为

$$E = \pm \left\{ \sum_{i=1}^3 \gamma_i^2 + 2\gamma_1 \gamma_2 \cos \left[\frac{2\pi}{3} + \frac{2\pi(n + 2m)q}{3d_R N} - \frac{nk'T}{N} \right] + 2\gamma_2 \gamma_3 \cos \left[\frac{2\pi}{3} + \frac{2\pi(n - m)q}{3d_R N} + \frac{(n + m)k'T}{N} \right] + 2\gamma_1 \gamma_3 \cos \left[\frac{4\pi}{3} + \frac{2\pi(2n + m)q}{3d_R N} + \frac{mk'T}{N} \right] \right\}^{1/2}, \quad (3)$$

其中 q 是 $n - m$ 被 3 除的余数, K_2 是单壁碳纳米管沿管轴方向的倒格矢量,且 $|K_2| = 2\pi / T^{[20]}$. 当 $\mu = (n - m - q) \gamma_3, k = (n + m) |K_2| / d_R + k'$ 时,最低导带的另一个子带为

$$E = \pm \left\{ \sum_{i=1}^3 \gamma_i^2 + 2\gamma_1 \gamma_2 \cos \left[\frac{2\pi}{3} + \frac{2\pi(n + 2m)q}{3d_R N} + \frac{nk'T}{N} \right] + 2\gamma_2 \gamma_3 \cos \left[\frac{4\pi}{3} - \frac{2\pi(n - m)q}{3d_R N} + \frac{(n + m)k'T}{N} \right] + 2\gamma_1 \gamma_3 \cos \left[\frac{2\pi}{3} - \frac{2\pi(2n + m)q}{3d_R N} + \frac{mk'T}{N} \right] \right\}^{1/2}, \quad (4)$$

由此,我们计算了单壁碳纳米管最低导带的电子有效质量,进而讨论了导带底的电子有效质量与其管径和螺旋度的关系.

3. 计算与讨论

作为示例,图 1(a) 计算了不同管径的锯齿形窄隙半导体 $(3l, 0)$ 管 (l 是整数) 最低导带的电子有效质量.从图中可以看到,尽管管径并不相同,但是它们的有效质量随波矢 k 变化的规律基本相同.随着管径的增大,有效质量奇点 ($m^* \rightarrow \infty$) 的位置越向中心靠拢.图 1(b) 中示出了锯齿形窄隙半导体管导带底的电子有效质量随管径的变化.从图中可以看出,管径越大,导带底的电子有效质量的值越小.而且,当 $d \approx 2\text{nm}$ 时, m^* 的值约为 $0.001 m$, m 是电子的静止质量,说明锯齿形 $(3l, 0)$ 管呈现出一定的金属管特质.插图示出了有效质量与管径倒数的关系,显然,导带底的电子有效质量与管径的平方成反比关系.

图 2(a) 给出了不同管径的锯齿形半导体 $(3l \pm 1, 0)$ 管最低导带的电子有效质量.从图中可以看到,

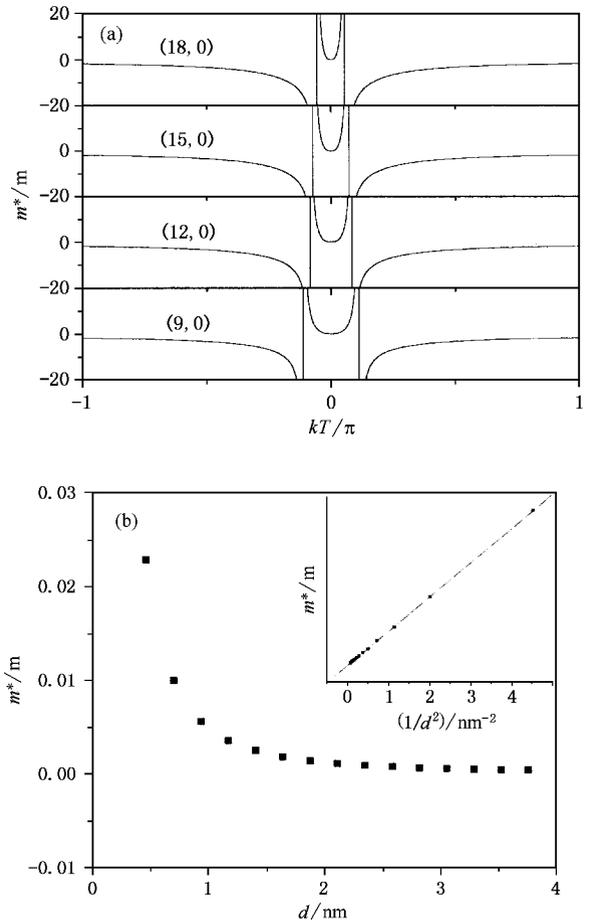


图 1 (a) 锯齿形窄隙半导体管最低导带的电子有效质量 (b) 锯齿形窄隙半导体管导带底的电子有效质量随管径的变化

尽管管径各不相同,但是它们的有效质量随波矢 k 变化的规律基本相同.当 n 分别取 $3l + 1$ 和 $3l - 1$ 时,随着管径的增大,两类管的有效质量奇点的位置均向中心靠拢.不过这两类管有效质量奇点位置的比较却呈现相反的特性.比如,尽管 $(11, 0)$ 管的管径大于 $(10, 0)$ 管的管径,但 $(10, 0)$ 管有效质量奇点的位置较 $(11, 0)$ 管更移向中心.这进一步说明,根据有效质量特征,锯齿形半导体管也可分为两种类型^[20].图 2(b) 中示出了锯齿形半导体管导带底的电子有效质量随管径的变化,图中两支曲线分别对应 $(3l + 1, 0)$ 和 $(3l - 1, 0)$ 管.从图中可以看出,管径越大,导带底的电子有效质量的值越小.当 $d \approx 2\text{nm}$ 时, m^* 的值约为 $0.05m$,远大于锯齿形 $(3l, 0)$ 管的值,说明锯齿形 $(3l \pm 1, 0)$ 管呈现出典型的半导体管特质.进一步分析表明,其导带底的电子有效质量随管径的衰减不表现简单的反比或平方反比关系,呈现更复杂的特征.

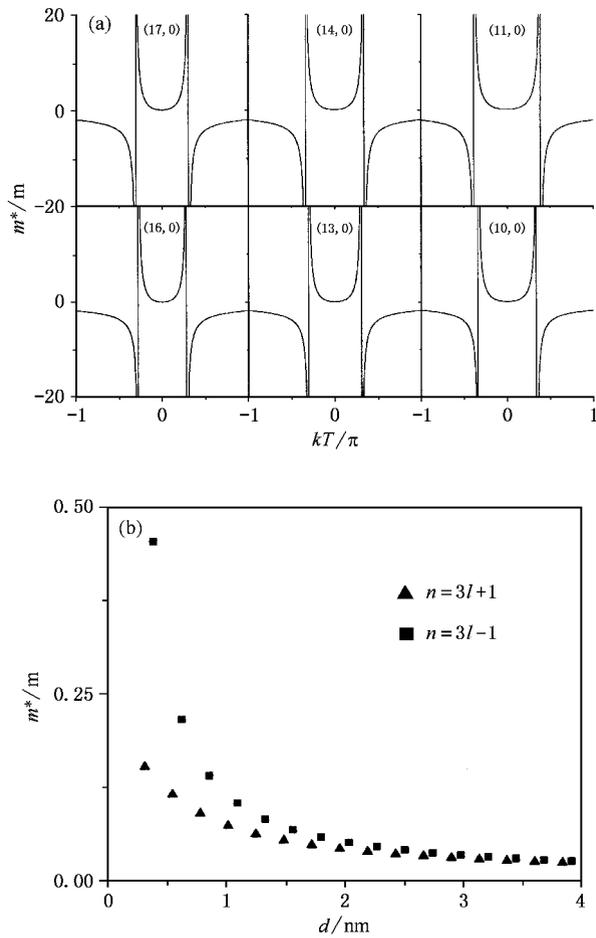


图2 (a)锯齿形半导体管最低导带的电子有效质量 (b)锯齿形半导体管导带底的电子有效质量随管径的变化

图3(a)中示出了螺旋形窄隙半导体管($n-m=3l$)导带底的电子有效质量与管径和螺旋度乘积的关系.从图中可以看出,随着 $d\cos\theta$ 值的增大,导带底的电子有效质量的值减小.图3(b)给出了螺旋形半导体管($n-m=3l\pm 1$)导带底的电子有效质量与管径和螺旋度乘积的关系.图中两支曲线分别对应 $n-m=3l\pm 1$ 两类管.结果表明, $d\cos\theta$ 的值越大,导带底的电子有效质量的值越小.当 $d\cos\theta$ 的值较小时,两类管导带底的电子有效质量差别很大,而当 $d\cos\theta$ 的值足够大时,导带底的电子有效质量趋于一致.这些结果表明,单壁碳纳米管的电子有效质量与其结构参量管径和螺旋度均直接相关联.

4. 总 结

本文研究了单壁碳纳米管的电子有效质量以及

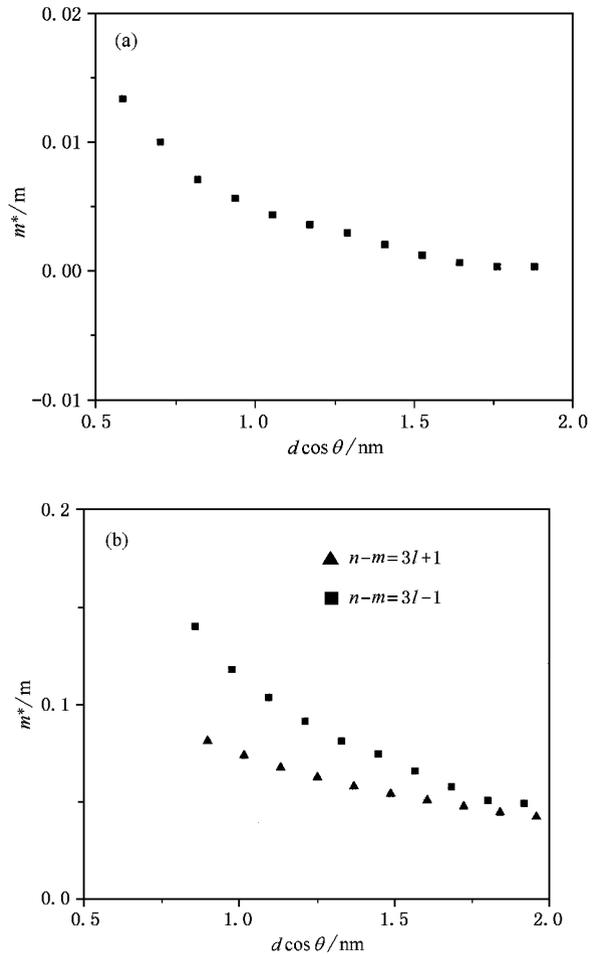


图3 (a)螺旋形窄隙半导体管导带底的电子有效质量与 $d\cos\theta$ 的关系 (b)螺旋形半导体管导带底的电子有效质量与 $d\cos\theta$ 的关系

导带底的电子有效质量与其管径和螺旋度的关系.研究表明,无论是锯齿形窄隙半导体管还是锯齿形半导体管,不同管径管的最低导带的电子有效质量随波矢 k 变化的规律基本相同,其电子有效质量奇点的位置随着管径的增加向中心靠拢,并且导带底的电子有效质量随着管径的增大而减小.此外,我们发现锯齿形窄隙半导体管导带底的电子有效质量与管径的平方成反比关系.至于螺旋形管,其导带底的电子有效质量不仅与管径有关,也与螺旋度相关联.所以单壁碳纳米管的几何结构对其电子有效质量有重要的影响.这些结果对正确理解单壁碳纳米管的能级结构、单壁碳纳米管的输运性质等有指导意义.

- [1] Wetzel C , Winkler R , Drechsler M and Meyer B K 1996 *Phys. Rev. B.* **53** 1038
- [2] Dai Y T , Shen J L , Chen Y F , Chang S Z and Lee S C 1998 *Chinese Journal of Physics* **36** 20
- [3] Ramos L E , Teles L K , Scolfaro L M R and Castineira J L P 2001 *Phys. Rev. B.* **63** 165210
- [4] Fan W J , Li M F , Chong T C and Xia J B 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 188
- [5] Yeo Y C , Chong T C and Li M F 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 1429
- [6] Suzuki M , Uenoyama T and Yanase A 1995 *Phys. Rev. B.* **52** 8132
- [7] Alves J L A , Alves H W L , Oliveira , Valadao R D S C and Leite J R 1997 *Mater. Sci. Eng. B* **50** 57
- [8] Iijima S 1991 *Nature*(London) **354** 56
- [9] White C T , Rorbertson D H and Mintmire J W 1993 *Phys. Rev. B.* **47** 5485
- White C T and Todorov T N 1998 *Nature*(London) **393** 240
- [10] Satio R , Dresselhaus G and Dresselhaus M S 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 494
- Dresselhaus M S , Dresselhaus G and Satio R 1992 *Solid State Commun* **84** 201
- [11] Ajiki H *et al* 1993 *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** 1255 ;1993 **62** 2470
- [12] Kane C L and Mele E J 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1932
- [13] Cao J X , Yan X H , Ding J W and Wang D L 2001 *J. Phys. Condens Matter* **13** L271
- [14] Zhang H Q 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 528 [张红群 2001 物理学报 **50** 528]
- [15] Hu H F , Li Y B , Zhou W Y and Tang D S 2001 *Chin. Phys.* **10** 531
- [16] Li H N , Xu Y B , Li H Y , He P M and Bao S N 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 273 [李宏年、徐亚伯、李海洋、何丕模、鲍世宁 1999 物理学报 **48** 273]
- [17] Dekker C 1993 *Phys. Today.* **52** (2) 22
- [18] Saito R , Dresselhaus G and Dresselhaus M S 1998 *Physical Properties of Carbon Nanotubes*(London : Imperial College Press)
- [19] Saito R , Fujita M , Dresselhaus G and Dresselhaus M S 1992 *Phys. Rev. B.* **46** 1804
- [20] Ding J W , Yan X H and Cao J X 2002 *Phys. Rev. B.* **66** 073401

Electron effective mass of single-wall carbon nanotubes^{*}

Lu Di Yan Xiao-Hong Ding Jian-Wen

(Faculty of Materials & Photoelectronic Physics , Xiangtan University ,
Xiangtan 411105 , China)

(Received 13 February 2003 ; revised manuscript received 23 April 2003)

Abstract

We have studied analytically the electron effective mass of single-wall carbon nanotubes. The relation between the effective mass of electrons at the bottom of lowest-lying conduction band and the tube diameter and chirality has been discussed. It is shown that geometrical structures have very important effect on the electron effective mass of single-wall carbon nanotubes.

Keywords : single-wall carbon nanotubes , electron effective mass

PACC : 6146W , 7118Y

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China(Grant No. 1999-0645-4500) , the Mid-youth Science-Technology Foundation of Hunan Province(Grant No. 00JJY2002) and Research Foundation of Education Department of Hunan Province , China(Grant No. 02C572) .